

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $TiCl_4$

А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.И. Мельник, В.Д. Огородников\*

Томский политехнический университет

\*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: alexdes@tpu.ru

*Изучены закономерности полимеризации дициклопентадиена под действием  $TiCl_4$  и каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  в растворе толуола. Установлено, что тепловыделение в процессе полимеризации дициклопентадиена под действием  $TiCl_4$  определяется тепловыми эффектами полимеризации и сольватации катализатора. На протекание реакции под действием каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  значительное влияние оказывает способ дозирования мономера в реактор. Показано, что эффективное значение наблюдаемой константы скорости полимеризации дициклопентадиена, а также тепловыделение в системе экстремально зависят от состава каталитического комплекса. Найдено, что образующиеся микроstructures в цепи полимера обусловлены присоединением новой молекулы мономера по одной из двойных связей. Доля микроstructures, образующихся по реакции метатезиса, зависит как от способа дозирования мономера в реактор, так и от соотношения компонентов каталитической системы.*

### Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, дициклопентадиен, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, микроstructures.

### Key words:

Catalytic oligomerization, dicyclopentadiene, titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, thermometric method, rate constants, thermal effects, microstructures.

### Введение

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвентом. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и «сополимерные» смолы [1].

Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих компонентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких смол сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляю-

щих основу пироконденсата. В настоящей работе исследовали полимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза — дициклопентадиена (ДЦПД), содержание которого в жидких продуктах пиролиза составляет до 50 %. В качестве катализатора использовали  $TiCl_4$ .

Поскольку ДЦПД в своем составе имеет напряженный цикл, а также две непредельные связи — норборненовую (НБ) и циклопентеновую (ЦП), — то механизм его полимеризации может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла [3, 4]. Преимущественное протекание реакции образования полидициклопентадиена (ПДЦПД) по одному или другому механизму определяется применяемой каталитической системой [5–7].

В качестве основного метода синтеза олигомеров нами был выбран метод ионной полимеризации с использованием гомогенных каталитических систем  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  и индивидуального  $TiCl_4$  [8, 9].

### Экспериментальная часть

ДЦПД фирмы ACROS Organics с содержанием основного вещества 95 % очищали от стабилизатора перегонкой при том же давлении. Свежеперегнаный ДЦПД содержал до 12 % циклопентадиена.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [10].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см<sup>3</sup> использовали без дополнительной очистки. Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,232 г/см<sup>3</sup>. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы проводили в боксе с инертной атмосферой.

Для изучения олигомеризации ДЦПД применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [11–13]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку (ЛТ-300 производства ООО «ТЕРМЭКС»).

Олигомеризацию дициклопентадиена проводили в растворе толуола при исходных концентрациях каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  (1:1), равных  $(2,5...10,0) \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соответственно. Концентрацию мономера варьировали в пределах 0,293...1,17 моль·л<sup>-1</sup>.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометров Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 и СИМЕКС ФТ-801 в области 400...4000 см<sup>-1</sup>. ЯМР <sup>1</sup>H-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье-спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт — ГМДС. Термогравиметрический анализ полученных олигомеров проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600. Дифференциальную сканирующую калориметрию полимеров проводили на приборе NETZSCH DSC 200 F3 Maia. Молекулярно-массовое распределение полученных олигомеров проводили на гелъ-хроматографе Agilent 1260 Infinity.

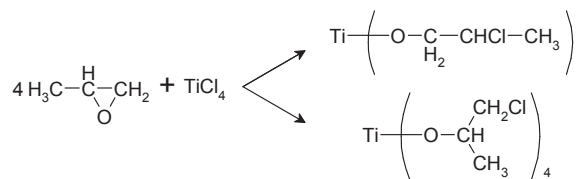
#### Результаты и их обсуждение

Полимеризацию мономеров проводили четырьмя способами:

- последовательным добавлением в раствор мономера в толуоле сначала диэтилалюминийхлорида, а затем, после стабилизации температурного режима в адиабатическом реакторе, тетрахлорида титана (обычный способ дозирования);
- единовременным добавлением мономера в раствор каталитической системы в толуоле в адиабатическом реакторе (инверсный способ дозирования);
- постоянным дозированием мономера в раствор каталитической системы в толуоле как в адиабатическом, так и в изотермическом реакторах (свободное истечение мономера);
- дозированием мономера постоянными объемами в раствор каталитической системы в толуоле через равные промежутки времени в адиабатическом реакторе (порционное дозирование мономера).

Перед добавлением компонентов каталитической системы реакционная масса выдерживалась в реакторе до момента стабилизации температурного режима (для уравнивания тепловых потоков потерь в окружающую среду и работающей мешалки).

Для ограничения роста цепи применяли дезактиватор компонентов каталитической системы — окись пропилена (ОП), при раскрытии эпокисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации  $\text{TiCl}_4$  с образованием алкоксидов титана, не активных в катионной полимеризации:



Основным положением при определении константы скорости процесса являлось утверждение, что в процессе полимеризации в адиабатических условиях изменение температуры реакционной смеси прямо пропорционально изменению концентрации дициклопентадиена.

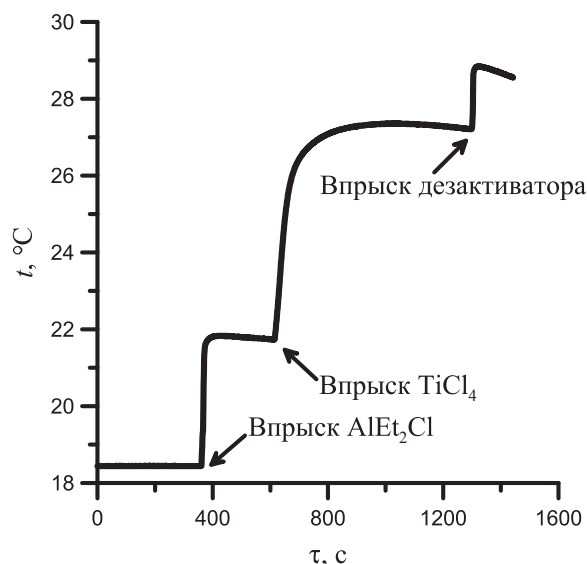
Для перехода от шкалы «температура–время» к шкале «конверсия–время» использовали формулу вида

$$x = 1 - \frac{T_i - T_0}{T_{\max} - T_0} \cong \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где  $x$  — степень превращения мономеров, содержащихся во фракции  $C_0$ , в продукт сополимеризации;  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации фракции  $C_0$ , моль/л;  $T_0$ ,  $T_{\max}$ ,  $T_i$  — начальная, максимально достигаемая в ходе реакции и текущая температуры, °С.

Полагая, что стадия роста цепи протекает как реакция первого порядка ввиду большого избытка мономера, для каждого опыта рассчитывали наблюдаемую константу реакции псевдопервого порядка, строя график экспериментальной кривой в полулогарифмических координатах.

Кинетическая кривая фиксировалась после начала добавления компонентов в реактор вплоть до окончания реакции дезактивации. На рис. 1 приведена типичная термометрическая кривая, соответствующая первому способу дозирования компонентов в реактор.



**Рис. 1.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при последовательном добавлении в раствор мономера в толуоле сначала  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , а затем, после стабилизации температурного режима,  $\text{TiCl}_4$  (обычный способ дозирования). Адиабатический реактор, мономер — дициклопентадиен 1,16 моль/л; катализатор — система  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  с концентрацией  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Значения наблюдаемой константы скорости реакции псевдопервого порядка рассчитывали, строя график экспериментальной термометрической кривой в полулогарифмических координатах. Полученные результаты для полимеризации ДЦПД по первому способу приведены на рис. 2.

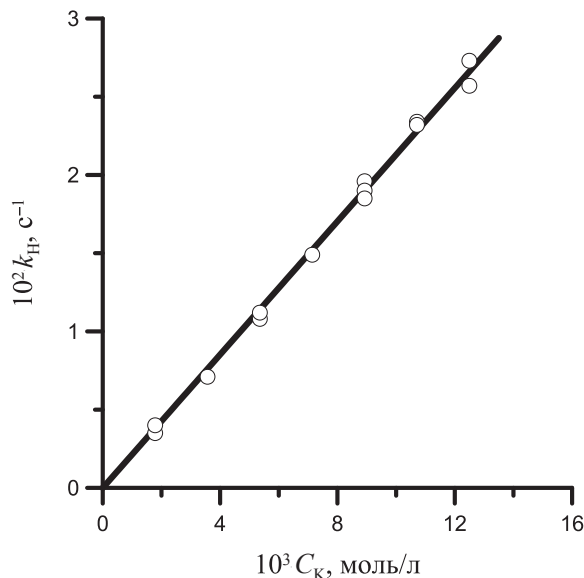
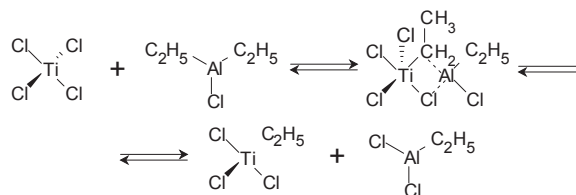


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости полимеризации ДЦПД от начальной концентрации каталитического комплекса

В этом случае, как и в присутствии лишь одного  $TiCl_4$ , протекает процесс катионной полимеризации. Об этом свидетельствует близкое значение  $k_p$ , которое оказалось равно  $2,14 \pm 0,03$  л/(моль·с). Коэффициент корреляции для данной зависимости равен 0,99. Несколько более низкое значение  $k_p$  по сравнению с полимеризацией ДЦПД в присутствии лишь одного  $TiCl_4$  [12] можно объяснить присутствием в контактной паре менее жесткого комплексного противоиона на основе  $AlEt_2Cl$ .

При использовании каталитических систем типа Циглера–Натта нельзя исключать возникновения катионов типа  $R_3Ti^+$  в качестве активных центров олигомеризации. Так, в работе [14] на основе изучения электропроводности каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  показано, что примерно через 2...3 мин электропроводность системы достигает максимума, а затем падает до конечного значения. Такое поведение системы в растворителе говорит о том, что в начальный момент времени в растворе происходит образование ионов, например  $Cl_2EtTi^+$ , которые затем исчезают. Как правило, падение электропроводности растворов каталитической системы совпадает по времени с образованием твердой фазы в виде соединений  $Ti^{3+}$ .

Полученные экстремальные зависимости можно интерпретировать следующим образом. При избытке  $AlEt_2Cl$  по отношению к  $TiCl_4$  происходит обменная реакция, приводящая к образованию металлоорганических производных титана:



При замещении атома Cl в молекуле тетрахлорида титана на этильную группу происходит уменьшение активности каталитической системы и, как следствие, снижается скорость полимеризации ДЦПД. Чем больший избыток  $AlEt_2Cl$  используется, тем менее активной становится каталитическая система. Экспериментально найдено [13], что оптимальным соотношением  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  является 1:1. Типичная термометрическая кривая олигомеризации дициклопентадиена при одновременном добавлении мономера в раствор каталитической системы (второй способ) представлена на рис. 3

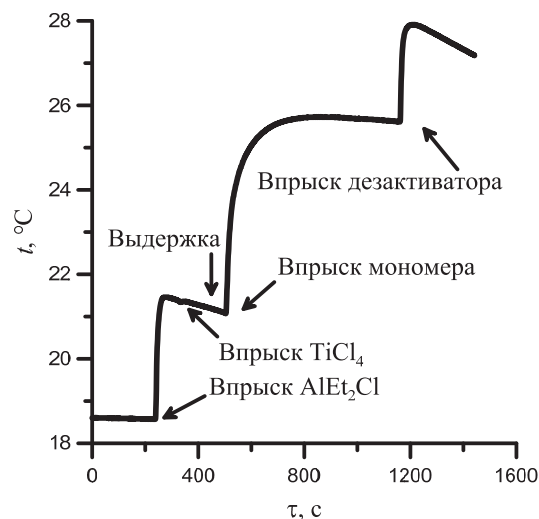
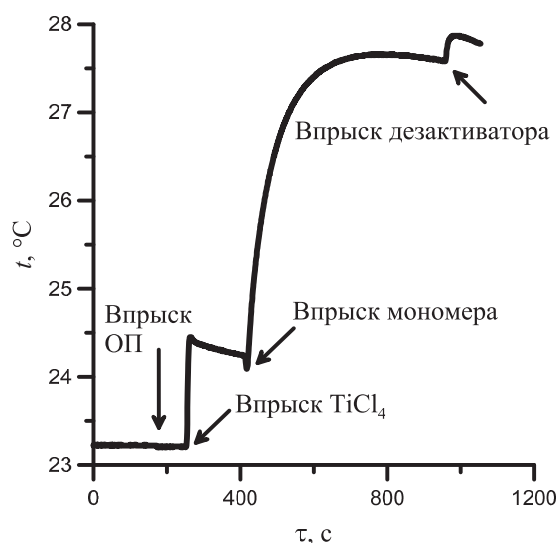


Рис. 3. Типичная термометрическая кривая полимеризации при одновременном добавлении мономера в раствор каталитической системы в толуоле (инверсный способ дозирования). Адиабатический реактор, мономер – дициклопентадиен 1,16 моль/л; катализатор – комплекс  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  с концентрацией  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л

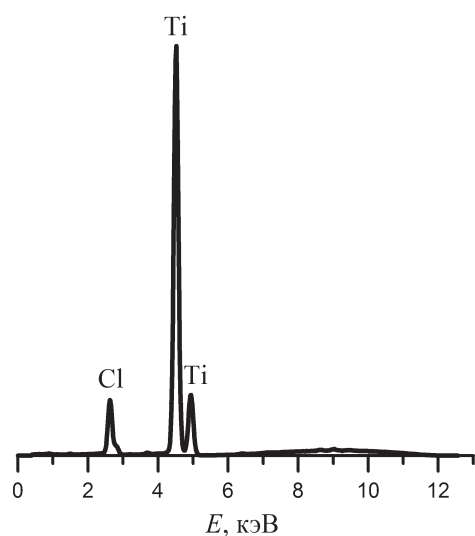
Аналогичные данные получены при использовании каталитической системы  $TiCl_4$  – оксид пропилена. В этом случае наблюдается резкое снижение активности каталитической системы в зависимости от степени замещения атомов Cl на оксипропильные группы [15]. При более чем четырехкратном избытке оксида пропилена по отношению к  $TiCl_4$  происходила полная дезактивация каталитической системы. Наиболее близкие результаты получены при отношении  $TiCl_4$ –оксид пропилен, равном 1:1 мол. (т. е. при замене одного атома Cl на оксипропильную группу). Типичная термометрическая кривая полимеризации дициклопентадиена на этой каталитической системе приведена на рис. 3.

В этом случае, при прочих равных условиях (концентрации ДЦПД 1,16 моль/л и каталитиче-

ской системы  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л), значения наблюдаемой константы скорости полимеризации оказались равными  $19,0 \cdot 10^{-3}$  для каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  и  $18,7 \cdot 10^{-3}$  для каталитической системы  $\text{TiCl}_4$  – оксид пропилена. Это может свидетельствовать о сходных закономерностях образования активной частицы и протекания процесса олигомеризации ДЦПД. В данном случае, очевидно, протекает катионная полимеризация, причем происходит, по-видимому, прямое присоединение титансодержащего фрагмента по двойной связи мономера. В пользу такого механизма свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полученных олигомеров (рис. 4).

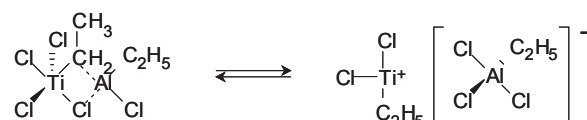


**Рис. 4.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при одновременном добавлении мономера в раствор каталитической системы в толуоле (инверсный способ дозирования). Адиабатический реактор, мономер – дициклопентадиен  $1,16$  моль/л; катализатор – система  $\text{TiCl}_4$  + ОП с концентрацией  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л



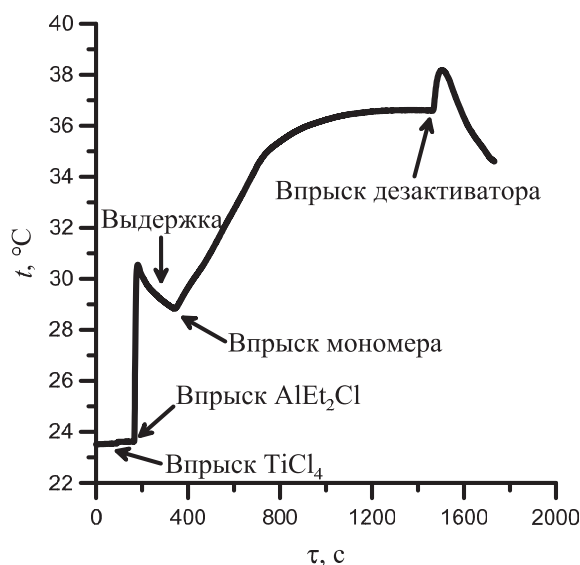
**Рис. 5.** Рентгенофлуоресцентные спектры образца полидициклопентадиена, полученного под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  в растворе в толуоле

Как видно из результатов рентгенофлуоресцентного анализа, в образцах полученных олигомеров есть включения как Ti, так и Cl, однако содержание последнего снижено по сравнению с таковым в рентгенограммах образцов, полученных в присутствии  $\text{TiCl}_4$  [12], что может свидетельствовать в пользу механизма обмена лигандами между алюминий- и титансодержащими компонентами каталитической системы. Фрагментов Al в олигомерах не обнаружено, и это означает, что алюминий входит в состав комплексного противоиона, стабилизирующего растущую частицу:



что не противоречит известным литературным данным [16]. Образующаяся при этом активная частица атакует двойную связь мономера, инициируя процесс олигомеризации.

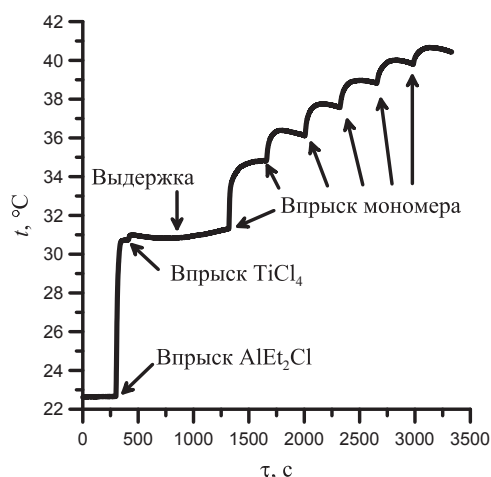
При третьем способе проведения полимеризации ДЦПД скорость процесса зависит только от скорости добавления мономера. Раствор каталитической системы в толуоле в этом случае перед добавлением мономера выдерживали определенное время ( $\sim 2,5$  мин) [14].



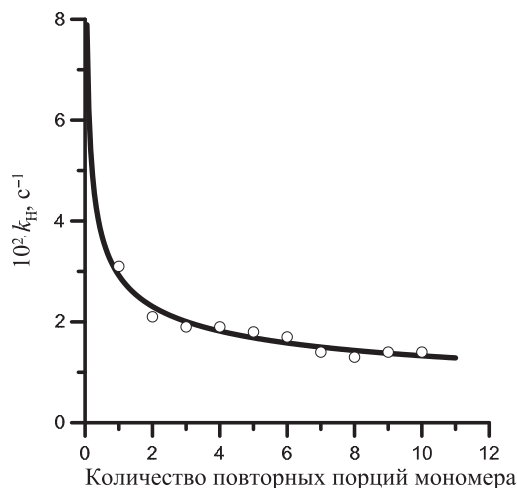
**Рис. 6.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при свободном приливании мономера в раствор каталитической системы в гексане (свободное истечение мономера). Адиабатический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – комплекс  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$

Найдено, что в течение определенного промежутка времени скорость процесса практически не изменяется и определяется лишь скоростью добавления мономера в реактор (рис. 6).

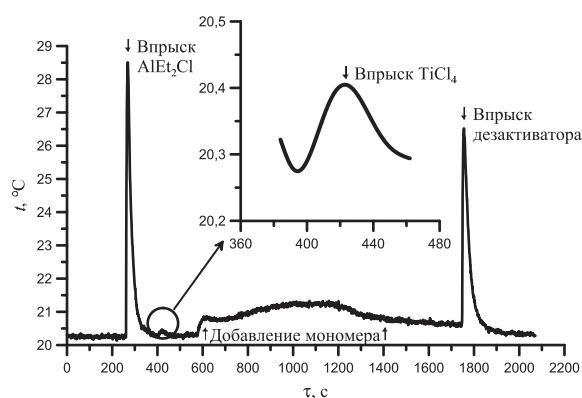
При проведении олигомеризации по четвертому способу (порционное дозирование мономера, рис. 7) установлено, что скорость реакции после добавления первых 2–3 порций мономера остается практически постоянной (рис. 8).



**Рис. 7.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при дозировании мономера постоянными объемами в раствор каталитической системы в толуоле через равные промежутки времени (порционное дозирование мономера). Адиабатический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – система  $AlEt_2Cl-TiCl_4$



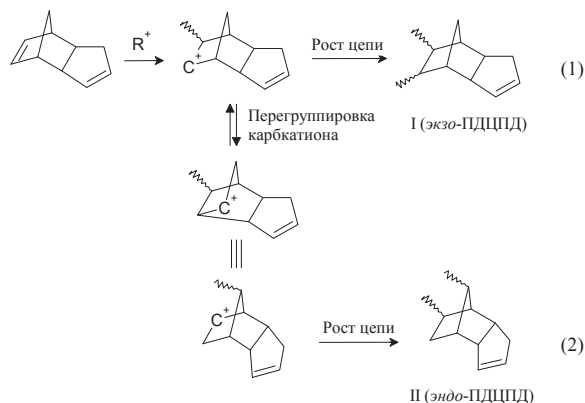
**Рис. 8.** Зависимость  $k_n$  от количества повторных добавлений мономера. Адиабатический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – система  $AlEt_2Cl-TiCl_4$



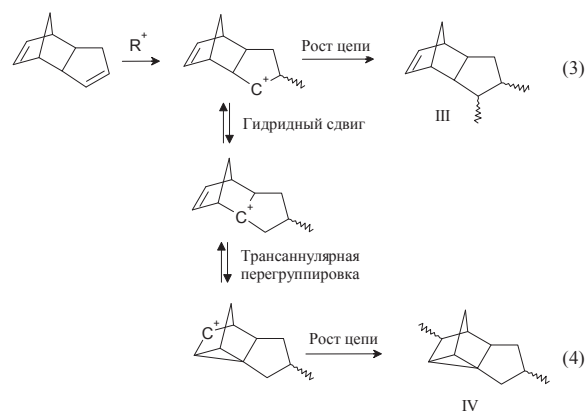
**Рис. 9.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при свободном приливании мономера в раствор каталитической системы в гексане (свободное истечение мономера). Изотермический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – система  $AlEt_2Cl-TiCl_4$

При проведении олигомеризации в изотермическом реакторе (рис. 9) после начала добавления мономера устанавливается постоянная температура, определяемая интенсивностью охлаждения и перемешивания содержимого реактора.

Реакция роста цепи полимера по норборненовой (НБ) двойной связи протекает согласно следующей схеме:



Сообщается [4, 11, 12], что в полученных полимерах преобладает структура I или II. Однако при участии в реакции циклопентеновой (ЦП) двойной связи, наряду с образованием обычных структур III, одним из вариантов может быть образование звеньев IV в результате трансаннулярной перегруппировки растущего карбкатиона:



На количество образующихся звеньев I–IV существенное влияние оказывает используемый для проведения полимеризации растворитель. Так в толуоле и циклогексане могут образовываться все четыре микроструктуры ПДЦПД, причем частота их появления соответствует ряду  $II < I$  и  $III < IV$ , а в хлористом метиле – только структуры I и IV [4].

Для определения степени участия в образовании полимера НБ и ЦП двойных связей ДЦПД полученные образцы полимеров были исследованы методами ИК- и ЯМР  $^1H$ -спектроскопии.

На рис. 10 (кривая I) приведен типичный ИК-спектр ПДЦПД, полученного в присутствии  $TiCl_4$ . Пики поглощения при 705 и 750  $cm^{-1}$  указывают на присутствие в полимере как экзо- так и эндо-звеньев (I и II), образующихся при взаимодействии с активной частицей НБ двойной связи ДЦПД



по реакциям прямого присоединения (1) и путем перегруппировки карбкатиона (2). Наличие пика поглощения при  $810\text{ см}^{-1}$  наряду с пиком при  $750\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие звеньев IV, полученных после трансаннулярной перегруппировки карбкатиона при взаимодействии ЦП двойной связи с активной частичкой по реакции (4). Наконец, пики поглощения при  $1610\text{ см}^{-1}$  (ЦП двойные связи) и  $1580\text{ см}^{-1}$  (НБ двойные связи) вызваны наличием в структуре полимера звеньев I, II и III.

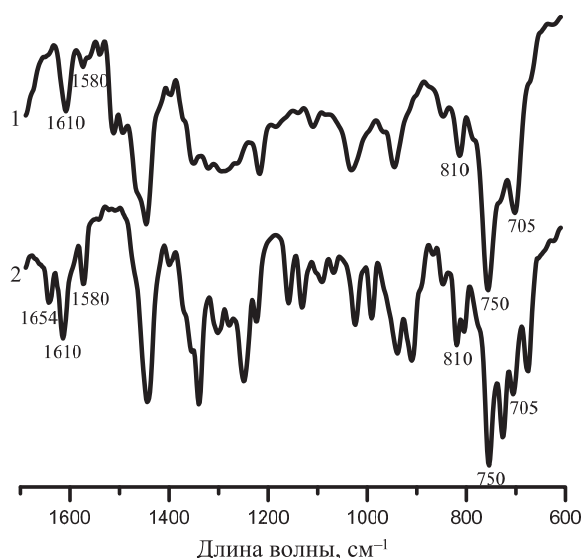
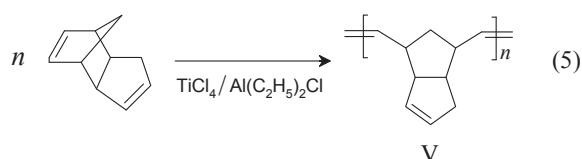


Рис. 10. ИК-спектр ПДЦПД, полученного в толуоле под действием  $\text{TiCl}_4$  (1), и каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  при свободном истечении или порционном дозировании мономера в реактор (2)

Соотношение пиков поглощения при  $750$  и  $700\text{ см}^{-1}$  указывает на преимущественное содержание в структуре полимера экзо-звеньев (I). Интенсивность остальных пиков, отвечающих содержанию микроструктур II, III и IV, невелика. Полученные данные частично совпадают с результатами, полученными в работе [5] для полимеризации ДЦПД в растворе толуола и *n*-гексана в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ .

На рис. 10 (кривая 2) представлен ИК-спектр ПДЦПД, полученного в условиях свободного истечения или порционного дозирования мономера в реактор под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl--TiCl}_4$ . Пики поглощения при  $1610\text{ см}^{-1}$  (ЦП двойные связи) и  $1580\text{ см}^{-1}$  (НБ двойные связи) вызваны наличием в структуре полимера звеньев I, II и III. В отличие от предыдущего спектра можно выделить колебания ациклических двойных связей при  $1654\text{ см}^{-1}$ , появляющихся в структуре ПДЦПД при раскрытии одного из колец по реакции метатезиса:



На рис. 11 и 12 приведены ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры ПДЦПД, полученного в присутствии  $\text{TiCl}_4$  и каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl--TiCl}_4$  соответственно.

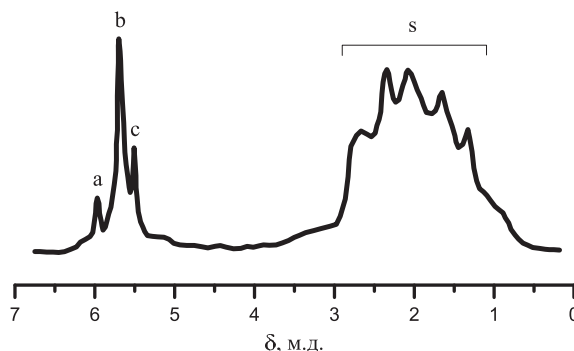


Рис. 11. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ПДЦПД, полученного под действием  $\text{TiCl}_4$

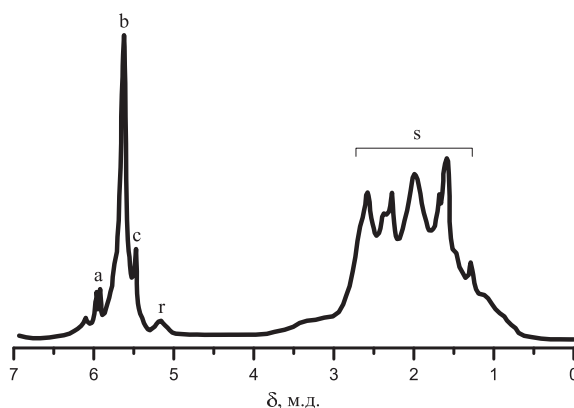


Рис. 12. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ПДЦПД, полученного под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl--TiCl}_4$  (1:1 моль)

Сигналы ненасыщенных связей наблюдаются в области  $5\text{--}6$  м. д. Сигнал при  $5,15$  м. д. относится к ациклическим двойным связям (*r*, рис. 11), сигналы при  $5,50$  и  $5,65$  м. д. относятся к протонам ЦП двойной связи (*b* и *c*), а сигнал при  $5,95$  м. д. — к протонам НБ двойных связей (*a*). Также в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре ПДЦПД имеется область поглощения насыщенных протонов (*s*, рис. 11 и 12). Относительное содержание микроструктур I–V в полимере рассчитывали по интегральным интенсивностям пиков *a*, *b*, *c*, *r* и области *s*, как указано в [6].

Результаты расчетов для различных образцов ПДЦПД приведены в таблице.

Преобладающим типом структур при обычном дозировании мономера, как и ожидалось, являются звенья I, присутствие звеньев II и III незначительно, а звенья IV присутствуют в большом количестве, что, в общем, характерно для протекания катальной полимеризации ДЦПД в растворе толуола [4, 6]. Совсем иное распределение звеньев наблюдается в полимере, полученном при свободном истечении и порционном дозировании мономера в раствор каталитической системы. В этом случае довольно велика доля звеньев V, полученных по реакции раскрытия цикла (5), а доля звеньев IV уменьшается.

**Таблица.** Условия полимеризации и микроструктура полученного ПДЦПД

№ п/п	Соотношение Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl:TiCl <sub>4</sub>	Начальные концентрации, моль/л		Микроструктура ПДЦПД, %					
		10 <sup>3</sup> ·TiCl <sub>4</sub>	ДЦПД	I	II	III	IV	V	
Свободное истечение мономера в изотермическом реакторе									
1	1: 1 (293 К)	18	5,070	56,7	6,5	14,4	15,3	7,1	
2	1: 1 (313 К)	18	2,174	70,7	6,8	13,6	2,6	6,4	
3	1: 1 (322 К)	18	4,348	72,1	7,4	13,2	1,9	5,4	
4	1: 1 (335 К)	18	2,174	61,9	5,8	12,4	13,4	6,5	
Обычный способ дозирования мономера в адиабатический реактор									
5	1: 1	18	1,45	68,7	6,9	3,3	20,4	следы	
Свободное истечение мономера в адиабатическом реакторе									
6	0,83 : 1	18	1,45	62,2	4,8	16,3	10,1	6,6	
7	1: 1	18	1,31	72,6	6,9	6,9	7,0	6,6	
Порционное дозирование мономера в адиабатическом реакторе									
8	0,83 : 1	18	1,45	60,8	6,0	12,3	12,7	8,2	
9	1: 1	18	1,45	57,5	5,9	8,0	16,1	12,6	
10	1,24 : 1	18	1,31	37,0	10,6	9,2	27,3	16,0	

Полученные результаты свидетельствуют о том, что доля микроструктур, соответствующих реакции метатезиса, резко возрастает при дозировании мономера в реактор отдельными порциями. Одновременно снижается доля структур, образующихся при разрыве норборненовой связи ДЦПД.

По-видимому, раскрытие одного из циклов ДЦПД облегчается в тех случаях, когда концентрация мономера в реакционной массе снижается до определенного значения. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса, увеличивается симбатно возрастанию содержания алюмоорганической составляющей в комплексном

катализаторе при порционном дозировании мономера в реактор.

### Выводы

Изучены закономерности полимеризации дициклопентадиена под действием  $TiCl_4$  и каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  в растворе толуола. Показано, что преобладающим типом растущих частиц при катионной полимеризации дициклопентадиена являются контактные или сольватно-разделенные ионные пары. Константа роста цепи в этом случае равна  $4,0 \pm 0,2$  л/(моль·с).

Найдено, что наибольшая скорость процесса полимеризации дициклопентадиена под действием  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  достигается при мольном отношении компонентов каталитической системы 1:1. Тепло-выделение при полимеризации также определяется соотношением компонентов каталитической системы, достигая максимального значения при мольном отношении  $Al$  к  $Ti$ , равном 1:1. Значение константы роста цепи в этом случае составляет  $2,14 \pm 0,03$  л/(моль·с).

Установлено, что при полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  в растворе толуола образующиеся микроструктуры в цепи полимера связаны со способом дозирования мономера в реактор. Доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса, резко возрастает при дозировании мономера в реактор отдельными порциями, а также симбатно увеличению содержания алюминийорганической составляющей в каталитической системе. Другие факторы, например температура или соотношение компонентов каталитической системы при свободном истечении мономера, не оказывают существенного влияния на содержание микроструктур V в полимере.

Авторы выражают благодарность коллективу НАЦ ТПУ за помощь в проведении спектральных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
- Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
- Risse W., Grubbs R.H. Polynorbornene and poly (exo-dicyclopentadiene) with aldehyde end groups // Makromol. Chem. Rapid Commun. – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 73–78.
- Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstructure of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of endo-Dicyclopentadiene // J. Polym. Sci. – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
- Qian Y., Dono K., Huang J., Ma H. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Oxygen-Containing Ligands // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – V. 81. – № 3. – P. 662–666.
- Pacreau A., Fontanille M. Linear polymerization of endo-dicyclopentadiene initiated by metathesis catalysts // Makromol. Chem. – 1987. – V. 188. – № 11. – P. 2585–2595.
- Dono K., Huang J., Ma H., Qian Y. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Nitrogen-Containing Ligands // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – V. 77. – № 14. – P. 3247–3251.
- Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
- Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Petrenko T.V. Indene Polymerization under the Action of Titanium Tetrachloride // Coke and Chemistry. – 2009. – V. 52. – № 11. – P. 496–500.
- Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана. // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.
- Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Иананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе  $TiCl_4$  // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–369.

14. Дьячковский Ф.С., Ерицян М.Л., Каширенинов О.Е., Матиска Б., Мах К., Швестка М., Шилов А.Е. Исследование природы активных центров в каталитических системах  $TiCl_4+AlR_3Cl$  // Высокомолекулярные соединения. — 1969. — Т. А9. — № 3. — С. 543–547.
15. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Белоусова А.С., Ляпков А.А. Исследование стадии дезактивации тетраоксида титана в процессе получения нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. — 2010. — № 4. — С. 271–274.
16. Aoshima S., Kanaoka S. A Renaissance in Living Cationic Polymerization // Chem. Rev. — 2009. — V. 109. — P. 5245–5287.

Поступила 15.01.2013 г.

УДК 543.552.054.1

## КОНТРОЛЬ ХРОМА В ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ МЕТОДОМ АДсорбЦИОННОЙ КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Г.Б. Слепченко, В.М. Пичугина, Е.Г. Черемпей, Т.И. Шукина

Томский политехнический университет  
E-mail: microlab@tpu.ru

*Выбраны условия вольтамперометрического определения хрома шестивалентного на графитовых электродах с использованием дифенилкарбазида методом адсорбционной катодной вольтамперометрии. Разработана и метрологически аттестована вольтамперометрическая методика контроля опухолевых клеток на содержание хрома шестивалентного.*

### **Ключевые слова:**

*Вольтамперометрия, хром, биологические объекты, пробоподготовка, электрод, методика, метрологические характеристики.*

### **Key words:**

*Voltammetry, chromium, biological objects, probes pretreatment, electrode, procedure, metrological characteristics.*

Хром участвует в регуляции углеводного, жирового обмена, важен для ферментного и гормонального обмена в организме, деятельности сердечной мышцы, сосудов. Наличие этого элемента помогает человеку преодолеть стресс, регулирует уровень сахара в крови. Нехватка хрома нередко является причиной ухудшения толерантности к глюкозе, избыточного веса, способствует быстрой утомляемости, появлению бессонницы. При избыточном поступлении в организм хром, особенно шестивалентный, может оказывать канцерогенный и аллергизирующий эффекты, предрасполагает к более частому развитию гастритов, гепатитов, астено-невротических расстройств [1].

В литературе микроколичества хрома определяют несколькими инструментальными физико-химическими методами: проточно-инжекционные методы, атомно-абсорбционная спектрометрия, электрохимические методы и т. д. [2–5].

Среди электрохимических методов наиболее чувствительным является метод адсорбционной катодной вольтамперометрии (АКВА). Широко распространен способ накопления хрома в виде адсорбированного комплекса с органическими лигандами (диэтилентриаминпентауксусная кислота, 1,5-дифенилкарбогидразид и др.) [6, 7]. Также используется метод адсорбционного вольтамперометрического определения хрома с купфером [8].

Купферон — аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина. Применяется в аналитической химии для осаждения ионов различных металлов. Метод дает более высокую чувствительность, чем предыдущие адсорбционные методики для хрома.

Он основан на эффективном концентрировании комплекса хром—купферон на электроде типа висящей ртутной капли и каталитическом восстановлении адсорбированного комплекса. Это дает предел обнаружения  $1,0 \text{ нг/дм}^3$ . Для достижения высокой чувствительности, как правило, в качестве индикаторного применяется ртутьсодержащий электрод, что существенно ограничивает применение данного способа измерения хрома.

Поэтому целью исследований являлся выбор индикаторного нетоксичного электрода на основе углеродсодержащих материалов, а также вольтамперометрических условий для определения хрома шестивалентного и разработка методики его определения в опухолевых клетках.

### **Экспериментальная часть**

Используемые реактивы были квалификации «х. ч.» или «ос. ч.». Воду перегоняли дважды, с добавлением перманганата калия и серной кислоты. Рабочие растворы с концентрациями 10,0 и 1,0 мг/дм<sup>3</sup> готовили из ГСО состава раствора ионов хрома.

Измерение сигналов методом вольтамперометрии проводили с использованием комплекса аналитического вольтамперометрического СТА (ООО «ИТМ», г. Томск, Россия). Использовали рабочие электроды — сажевые на основе сажи из электропроводящей пластмассы; графитовые с использованием спектрального графита; стеклоуглеродные (СУЭ) и пропитанные эпоксидной смолой графитовые (ГЭ). Электрод сравнения — хлоридсеребряный в 1,0 моль/дм<sup>3</sup> KCl (ХСЭ).